

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許出願公告番号

特公平7-78628

(24) (44) 公告日 平成7年(1995)8月23日

(51) Int.Cl. ^a	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/027	5 1 5			
H 0 5 K 3/06		H		

発明の数 1 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願昭61-219910
(22) 出願日	昭和61年(1986)9月19日
(65) 公開番号	特開昭62-102242
(43) 公開日	昭和62年(1987)5月12日
(31) 優先権主張番号	7 9 1 8 8 6
(32) 優先日	1985年10月28日
(33) 優先権主張国	米国 (U S)
審判番号	平4-21540

(71) 出願人	999999999 インターナショナル・ビジネス・マシー ズ・コーポレーション アメリカ合衆国10504、ニューヨーク州ア ーモンク (番地なし)
(72) 発明者	ジェフレイ・ドナルド・ジェローム アメリカ合衆国ニューヨーク州ビンガムト ン、ワン・シユバート・ストリート (番地 なし)
(74) 復代理人	弁理士 合田 潔 (外2名)

審判の合議体
審判長 舟田 典秀
審判官 高橋 武彦
審判官 池田 裕一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 印刷回路板

【特許請求の範囲】

【請求項1】 完全に硬化されたエポキシ樹脂含有基板と、該基板上に配置された導電材料のパターンと、該基板上に配置された完全に硬化された光硬化性組成物のパターン化された層を有する印刷回路板において、該完全に硬化された光硬化性組成物は、光硬化性組成物と、陽イオン生成フォトイニシエータとの間の反応から生成されたものであり、上記光硬化性組成物は、
(a) 陽イオン生成フォトイニシエータの作用によって硬化可能なエポキシ官能性ノボラック樹脂と、
(b) フォトレジストの現像溶液に可溶な希釈剤からなり、
上記希釈剤は、上記陽イオン生成フォトイニシエータの作用によって、該現像溶液に可溶でない完全に硬化され

た組成物を形成するように、上記エポキシ官能性ノボラック樹脂のエポキシ官能基と反応可能であり、
上記エポキシ官能性ノボラック樹脂は、上記完全に硬化された光硬化性組成物の樹脂固形分の少なくとも65重量%を占め、
上記希釈剤は上記樹脂固形分の10乃至35重量%を占め、
上記陽イオン生成フォトイニシエータは、上記樹脂固形分100重量部に対して2乃至6重量部であり、
上記完全に硬化された光硬化性組成物は、その厚さが少なくとも0.038mmである、
印刷回路板。

【発明の詳細な説明】

A. 産業上の利用分野

本願発明は、一般に印刷回路板に関し、特に、フォトレジストを永久的層として残すタイプの印刷回路板に関する

る。

B. 従来技術

印刷回路板、および、導電性金属メッキ工程中にフォトレジストをネガティブ・マスクとして使用する印刷回路板の製造は、特に新しいものではない。

「永久」レジストを使用した印刷回路板の設計も周知の技術である。永久レジストは、メッキ後も印刷回路基板から除去せず、印刷回路板の構造の一部となるネガティブ・メッキ・マスクである。永久レジストを使用した印刷回路板については、たとえば米国特許第3982045号明細書に記載されている。

有用な永久レジスト、ならびにかかるレジストを使用した印刷回路板およびパッケージを製造しようとする試みにより、多くの問題があることが判明した。このような問題の1つは、断面の高さが少くとも約0.0015インチ

(0.038mm) になるように、基板にコーティングでき、温度サイクルによつて剥離を生じることのない、感紫外線フォトレジストが従来得られなかつたことである。

永久レジストによる印刷回路板の設計が望ましい理由の1つは、このような印刷回路板は、導電性材料のパターンと、フォトレジスト材料のパターンの断面が、実質的に同じ高さであれば、表面が比較的平滑になることである。しかし、過去には、断面が少くとも約0.0015インチの高さになるように基板上にコーティングでき、しかも工程中および使用中に剥離を生じることなく、その高さが維持できるフォトレジスト材料は得られなかつた。従来入手可能であつた永久レジスト材料は、温度サイクルによつて基板から剥離する傾向があつたのも問題となつていた。このため、印刷回路業界では、温度サイクルの後にも剥離しないような永久レジスト材料が求められていた。

この剥離の問題はまた、永久レジストを使用した印刷回路板を含むパッケージの実用化を阻害する傾向があつた。このため、温度サイクルによつて剥離することのない、2つ以上の永久レジストを使用した印刷回路板を含むパッケージを製作することのできる永久レジスト材料が求められている。

C. 発明が解決しようとする問題点

本発明の目的は、従来技術における欠点を解決することにある。

本発明の他の目的は、硬化して樹脂状材料を形成し、硬化前に、基板上に厚みが少くとも約0.0015インチの、欠けにくい、変形しない層の形でコーティングすることのできる組成物を提供することにある。

さらに、本発明の目的は、印刷回路板に使用する永久レジストとして有用な組成物を与えることにある。

また、本発明の他の目的は、温度サイクルによつて、エポキシ樹脂を含有する基板から容易に剥離することのないレジスト材料を得ることにある。さらに、本発明の他の目的は、像に従つて露光すると、像に従つて硬化し、

その後、塩素化溶媒で現像することのできる材料を得ることにある。

さらに、本発明の他の目的は、少くとも2枚の永久レジストを使用した印刷回路板を含む、剥離に耐えるパッケージの製造を可能にすることにある。

D. 問題点を解決するための手段

これらの目的およびその他の目的は、一面では下記の成分からなる硬化性の組成物である本発明によつて達成される。

10 (a) 陽イオン生成フォトイニシエータの作用により硬化するエポキシ官能性樹脂、

(b) フォトレジストの現像液に可溶性の、(a)の反応性希釈剤、

(c) 陽イオン性フォトイニシエータ、

(d) 任意に、放射に反応して変色する指示薬、

(e) 任意に、コーティング助剤、および、

(f) 任意に、増感剤、

この組成物中、(a)は樹脂固形分の少くとも約65重量%を占め、適当な溶剤に溶解しており、(b)は樹脂固形分の約10ないし約35重量%を占め、(c)の量は樹脂100重量部に対して約2ないし約6重量部存在し、適当な溶剤に溶解しており、(d)は樹脂固形分の量の0ないし約5%存在し、(e)は樹脂100重量部に対して0ないし約0.5重量部存在し、(f)は樹脂固形分に対して0ないし約1重量%存在する。

他の面では、本発明は上述の硬化した組成物の像に従つたパターンが形成された、エポキシ樹脂を含む基板からなる印刷回路板に関するものである。少くとも2枚の層状構造に硬化したかかる印刷回路板のパッケージも、本発明の意図するものである。

さらに他の面では、本発明は上述の組成物を作製する方法に関するもので、この方法は下記の工程からなる。

(1) 組成物中の樹脂固形分の少くとも65重量%を占める、部分的に架橋していない(a)のすべてを実質的に溶解する溶剤に(a)を溶解し、

(2) 工程(1)の溶質を濾過して、部分的に架橋した(a)を除去し、

(3) 樹脂固形分の約10ないし約35重量%の(b)および樹脂100重量部に対して約2ないし約6重量部の

40 (c)を攪拌しながら添加し、

(4) 必要があれば、組成物の粘度が約600ないし約2000センチポアズになるように調節する適当な溶剤を添加する。

さらに、他の面では、本発明は下記の工程からなる印刷回路板製作法の改良に関するものである。

(A) 光硬化性樹脂組成物を基板にコーティングし、

(B) 基板上のコーティングを、組成物を少くとも部分的に硬化させるのに十分な量の、所定の印刷回路パターンの陰画像である像なりのパターンの放射に露出し、

50 (C) 露出した組成物を、コーティングの露出しない部

分を溶解する溶剤で現像し、

(D) 現像した像なりのコーティングの硬化を進め、

(E) 部分的に硬化した印刷回路板構造を形成させるため、現像した像なりのコーティングに覆われない基板の部分上に電導性材料を付着させる。

この方法で、改良は工程 (A) において、エポキシ樹脂を含有する基板上に、特許請求範囲第 1 項記載の組成物を少くとも約 0.0015 インチの厚みにコーティングし、さらに、

(F) 工程 (E) の構造を、完全に硬化した像なりのコーティングと、エポキシ樹脂を含有する基板との Z 軸方向の熱膨張係数が実質的に同じである点にまで硬化させる、ことを特徴とする。

E. 実施例

像に従う放射に反応して硬化する上記の本発明の組成物は、少くとも約 0.0015 インチの厚みのぜい性のない、変形しない層として、基板上にコーティングし、これにより前述の従来技術における問題の 1 つを解決できることが見出された。

また、この組成物は、エポキシ樹脂を含有する基板と接触して硬化が行われた場合、基板と、硬化した組成物との Z 軸方向の熱膨張係数が実質的に同じになるように完全に硬化し、これにより前述の従来技術における剥離の問題を解決できることも見出された。

また、本発明の永久レジスト組成物を使用した印刷回路基板は、層状に完全硬化して、剥離に耐えるパッケージを形成することも見出された。

本発明の組成物は、成分 (a) として、陽イオン生成フオトイニシエータの作用により、部分的に硬化して樹脂状となることのできるエポキシ官能樹脂を必要とする。硬化は、フオトイニシエータが活性化放射を受けて形成する陽イオンによつて開始されるエポキシ基の開環付加反応によつて生じる。かかる反応は、樹脂技術ですでに周知のものである。

本発明では、どの種類のエポキシ官能性樹脂も使用することができる。しかし、満足な機能を得るためには、樹脂は少くとも 2 つの官能基を、好ましくはさらに多くの官能基を有するものがよい。

成分 (a) として、8 官能性エポキシ化ノボラックを使用すると良好な結果が得られ、このような樹脂が好ましい。8 官能性エポキシ化ノボラックは Celanese Resins から商品名 SU-8 として市販されている。本発明には、他の多官能性エポキシ樹脂も有用であることは容易に理解される。かかる他の有用な樹脂は、本願の特許請求範囲内のものである。

成分 (a) は、樹脂固形分の少くとも約 65 重量% 占める量が存在しなければならない。(a) が溶解しているケトン等の溶剤は (a) の濃度を決定する場合考慮に入れない。(a) の濃度が約 65 重量% 未満の場合は、基板

にコーティングした際軟か過ぎて使用に耐えない。

(a) は樹脂固形分の約 75 重量% ないし約 83 重量% を占めることが好ましい。(a) の濃度が約 78 重量% 未満の場合は、硬化した際、好ましい硬度よりも軟かいコーティングを形成しがちである。(a) の濃度が約 83 重量% を超えると、硬化したコーティングがもろく、好ましくないと考えられる。

成分 (b) は、(a) の可塑剤として有効な、いかなる反応性希釈剤でもよい。本明細書では反応性希釈剤とは、硬化中に (a) と反応または架橋する希釈剤を意味する。適当な材料は、たとえば脂環式エポキシ化物があるが、他の適当な反応性希釈剤も、樹脂技術の通常の知識があれば容易に想定することができる。かかる他の材料は、特許請求範囲内のものである。

3.4 エポキシシクロヘキシルメチル・3.4 エポキシシクロヘキシル・カルボキシレート、および 7 オキサビシクロ

(4.1.0) ヘプタン 3 カルボン酸・7 オキサビシクロ

(4.1.0) ヘプト 3 イルメチルエステル等の脂環式エポキシ化物を使用すると、良好な結果が得られた。かかる材料は、Ciba Geigy から CY179 の商品名で、Union Carbide から ER4221 の商品名で市販されている。

成分 (b) は、組成物中の樹脂固形分の約 10 ないし約 35 重量% の濃度で存在しなければならない。実験により、

(b) が約 10 重量% 未満の場合は、得られた硬化組成物がもろくて好ましくない、約 35 重量% を超える場合は、得られた硬化組成物は軟か過ぎて好ましくないことがわかった。(b) の好ましい範囲は、樹脂固形分の約 12 ないし約 17 重量% で、これは最終組成物に望ましい相対的柔軟性およびぜい性により決まる。

成分 (c) は、放射によつて陽イオンを生成するいかなるフオトイニシエータでもよい。陽イオンは (a) を硬化させるのに十分な量が生成しなければならない。

本発明の成分 (c) として有用な陽イオン生成フオトイニシエータの群の 1 つに、トリアリールスルホニウム塩がある。かかる塩をフオトイニシエータとして使用することは、たとえば米国特許第 4245029 号明細書に開示されている。

適当なフオトイニシエータの 1 つに、General Electric Company から UVE 1014 の商品名で発売されている製品がある。これは、トリアリールスルホニウム・ヘキサフルオロ・アンチモネートと、チオフエノキシ・トリアリールスルホニウムヘキサフルオロ・アンチモネートの混合物を、プロピレン・カーボネートに溶解したものである。本発明には他の同様な陽イオン生成フオトイニシエータも使用でき、これらは特許請求範囲内のものであることは明らかに理解できる。

本発明の組成物には、成分 (c) の量は、樹脂 100 部に対して約 2 ないし約 6 部 (溶剤を除く) でなければならない。実験により (c) の濃度が樹脂 100 部に対して約 2 部未満の場合は、組成物を放射に露出した際、硬化時

間が長くなることわかつた。

成分(c)の濃度が樹脂100部に対して約6部を超えると、組成物は塩素化溶剤によつて現像できなくなることがわかつた。本発明の組成物を、印刷回路板製造時のフ

ォトレジストとして使用する場合、放射を受けない組成物の部分は、放射を受けて硬化した部分を現像するため、塩素化溶剤に溶解することが重要である。本発明の組成物は、組成物のどの部分が放射を受けたかの判定を助けるため、任意に指示薬(d)を含有させることができる。硬化中に(a)と架橋する指示薬であれば、どのようなものも使用できる。適当な指示薬の1つに、エポキシ化トリシヒドロキシフェニルメタンがあり、これは、Dow ChemicalからXD7342の商品名で発売されている。このような指示薬であれば、どれを用いてもよく、これらは特許請求範囲内のものである。

成分(d)は、樹脂固形分に対して0ないし約5重量%含有させることができる。上述のトリシヒドロキシフェニルメタン指示薬は、組成物を硬化させる波長の放射を受けると変色する。これにより、組成物のどの部分が硬化するかを知ることができる。(d)の量が5重量%を超えると、硬化した像の解像度が低下し、露出時間が長くなつて好ましくないことがわかつた。

第2の添加が任意の成分(e)はコーティング助剤として用いる界面活性剤である。コーティング助剤の目的は、表面上の皮膜の厚みを均一にするとともに、表面のぬれが不十分な為に生じる印刷回路板の最終製品の欠陥を防止することにある。このようなコーティング助剤は、どのような種類のものも使用することができる。適当なコーティング助剤の1つに、3M CompanyからFC430の商品名で発売されている非イオン性界面活性剤(フッ素炭化水素)がある。このような適当なコーティング助剤は、どのようなものでも使用でき、これらは本願の特許請求範囲内であることは容易に理解される。

成分(e)の量は、樹脂100部に対して約0.5部以内である。界面活性剤のコーティング助剤の濃度がこれより高くなると、コーティングした組成物の滑りが大きくなり好ましくない。

増感剤(f)も任意に添加できる成分である。フオトイニシエータの吸光を増大させるものであれば、どの種類の増感剤も適している。アントラセン、ペリレン、およびこれらの混合物を用いると良好な結果が得られるが、他の光化学触媒の使用も容易に考えられる。

本発明の組成物を形成させる第1の工程は、成分(a)を適当な溶剤に予備溶解させることである。部分的に架橋していない(a)を溶解するものであれば、いかなる溶剤も使用することができる。有用な溶剤として、メチル・イソブチル・ケトン、メチル・エチル・ケトン、およびこれらの混合物があるが、他の適当な溶剤の使用も容易に考えられる。使用する溶剤の量は、少なくとも所定量の部分的に架橋していない成分(a)を溶解するのに

十分な量でなければならない。

この組成物を印刷回路板製造時のフオトレジストとして使用する場合、溶質から部分的に架橋した成分(a)を逡過する第2の工程を行うことが重要である。この工程を行わないと、露出しない組成物の部分が、塩素化溶剤に溶解せず、フオトレジスト材料が容易に現像できなくなることがある。

フオトレジストとして使用する組成物の製造には、10ミクロンの多孔質メンブラン・フィルタにより逡過するのが適当であることがわかつた。

逡過後、樹脂固形分の約10ないし約35重量%の(b)および、樹脂100部に対して約2ないし約6部の(c)を攪拌しながら加える。添加の順序は重要ではなく、攪拌はどのような方法を用いてもよい。

任意の工程として、組成物の粘度を調節するために、さらに溶剤を添加することもできる。本発明の組成は、いかなる粘度であつてもよいが、印刷回路板製造のフオトレジストとして使用する場合は、組成物の粘度は約600ないし約2000センチポアズであることが望ましい。粘度の調節には、いかなる溶剤を用いてもよいが、少くとも、(a)を溶解させるのに用いた溶剤と類似の溶剤を使用することが好ましい。

成分(b)および(c)を添加する際、任意成分として、光化学触媒(f)を添加することができる。上述のとおり、光化学触媒(f)は、樹脂固形分に対して約1重量%まで添加することができる。

成分(b)および(c)と同時に、任意成分の(d)および(e)も添加することができる。任意成分(d)を添加すると、組成物の攪拌時間を長くする必要があることがわかつた。

上述のように、本発明の組成分は、印刷回路板の永久フオトレジストとして有用である。このような使用において、第1図で、組成物1を基板2にコーティングする。この基板は、印刷回路板業界で一般にプリプレグと称する、エポキシ樹脂をガラス・クロスにコーティングしたもののような、部分的に硬化したエポキシ樹脂を含有する材料の場合、良好な結果が得られる。この組成分が完全に硬化すると、これも完全に硬化した基板と、Z軸方向の熱膨張係数が、約0℃ないし約100℃の間で実質的に等しくなり、使用中の剥離が最少になる。本明細書で、エポキシ樹脂を含有する基板と、本発明の組成物との熱膨張係数が実質的に等しくなるということは、100℃における組成物と基板のZ軸方向の膨張の差が、1℃当たり約300マイクロ・インチ未満であることを意味する。

この組成物を永久フオトレジストとして使用する工程は、組成物をこのような適当な基板上にコーティングすることから開始される。コーティングの方法は特に重要でなく、コーティング技術で周知の適当な方法を用いることができる。しかし、本発明の組成物は、0.0015イン

チ以上の厚みにコーティングできることが重要な利点である。かかる厚みにコーティングすることは、永久レジストを用いた設計の印刷回路板の製造には重要である。このような厚みにコーティングできる材料を発見したことにより、上述の従来技術による永久レジスト技術の工業化における重大な問題が解決される。

たとえば、この組成物は基板上に直接ワイピングまたはドクターリング技術により、もしくはコーティング・ノズルの使用により、塗布することができる。しかし、これより好ましい方法は、まず組成物をMylarフィルム等のキャリア媒体にコーティングし、次にキャリア媒体上のコーティングが所定の厚みになるまで、加熱、または減圧下で加熱して、溶剤を除去する方法である。この好ましいコーティング法の利点は、キャリア媒体上の組成物の層が、基板上で使用する必要が生じるまで保存できることである。溶剤の一部が蒸発した後の、キャリア媒体上の組成物のレオロジーは、貯蔵に便利のように、キャリア媒体を巻いておける程度である。この組成物の、もろくない、変形しない層の性質は、キャリア層の使用を可能にする上で重要である。この組成物の平行板 T_E は、コーティングのキャリア層法が良好に行われるように、25℃ないし40℃でなければならない。この好ましい方法において、成分(d)は上記の T_E 範囲を得る上で有用である。

この組成物を基板にコーティングする好ましい方法で、組成物は加熱したニップ・ローラ装置の使用、または加熱した真空ラミネータの使用により、キャリア媒体から基板に移す。これらの方法はいずれもコーティング技術において周知のものである。コーティングを基板に積層した後、キャリア媒体をはがす。この操作は一度に行われなくてもよい。コーティングした基板は、必要があれば、キャリア媒体がコーティングを被覆したまま保存することができる。

キャリア媒体を除去した後、またはドクター・ブレードによるコーティングの後、基板上のコーティングを、コーティングが反応する像なりの放射3に露出する。上述の組成物は、成分(c)からルイス酸またはブロンステッド酸を遊離するのに十分な量の、約500nm未満の波長を有する紫外線放射に反応する。放射が少くとも約200ミリジュールのエネルギーをコーティングに与える場合良好な結果が得られることがわかった。

組成物中に任意成分である(d)が存在する場合は露出パターンを知ることができるように、放射を受けた部分に変色する。印刷回路板の製造において、露出は通常所定の導電性回路パターンの陰画像である。組成物を上述のように用いられる場合、組成物中の着色したパターンは、着色した部分が少くとも部分的に架橋していることを示す。

次に露出したコーティングを、適当な溶剤を用いて現像する。適当な溶剤は、架橋していない、または部分的に

架橋していない成分(a)を溶解するが、架橋した、または部分的に架橋した成分(a)を溶解しない溶剤である。露出後のフォトリソを現像するのに用いる最も代表的な溶剤は、1,1,1トリクロロエタン等の塩素化溶剤である。使用する特定の溶剤は、本発明では特に重要ではない。他の溶剤も使用することが可能で、これらの溶剤も本願の特許請求範囲内であることは理解される。露出した組成物の現像により、基板の表面上に部分的に架橋した像なりのコーティングが残る。現像の後、第2図に示す、像に対応するコーティング4の硬化が進み、金属メッキ浴中のレジストとしての性能が強化される。像に対応するレジスト・パターンの硬化の進行は、熱または光エネルギーを与えることにより行われる。この工程では、少くとも約2ジュールの組成物が反応する光エネルギーで十分であることがわかった。また、基板および像なりのコーティングを少くとも約100℃に、少くとも約10分間加熱すれば、像なりのレジスト・コーティングの硬化を進めるのに十分であることがわかった。

次に第3図で、導電性材料5を、像なりのフォトリソ・コーティング4にマスキングされていない基板1の部分の上に付着させる。導電性材料5は通常銅で、通常無電解メッキ浴を使用して付着させる。その後電解メッキ浴を使用してもよい。メッキ浴の使用は、印刷回路板製造技術で周知のものであるが、この浴の操作により導電性材料は、導電性材料のパターンが、所定の印刷回路の陽画像として基板上に付着するように、基板上の像なりのフォトリソ・パターンにより保護されていない部分に付着する。

次にレジスト材料を印刷回路板から除去して、基板上に導電性のパターンを残すことが望ましい場合もある。しかし、他の応用分野では、レジストは印刷回路板上に残すことが望ましい。このような用途では、このフォトリソレジストは永久レジストと呼ばれ、このような印刷回路板は、永久レジスト印刷回路板と呼ばれる。

永久レジストが必要な場合は、導電性材料を付着させる工程の後、像なりの組成物をさらに硬化させることができる。この硬化は、十分なエネルギーを化学線の放射で供給することは実用的ではないため、加熱により行う。本発明では、印刷回路板を少くとも約175℃に、少くとも約1時間加熱することにより、良好な結果が得られた。本発明の組成物および方法の重要な利点は、このような硬化の後、組成物のZ軸方向の熱膨張係数が、印刷回路板の基板として通常用いられるエポキシ樹脂をコーティングしたガラス・クロス熱膨張係数と実質的に等しいことである。この利点により、上述のような永久レジストの剥離の問題が解決する。

上述の方法で、本発明の組成物を用いて製造した印刷回路板は、本発明の範囲内であることを意図している。かかる回路板は永久レジスト設計のものであり、エポキシ樹脂を含有する基板と、レジスト材料のZ軸方向にお

る熱膨張係数が実質的に同じであるため、剥離の傾向を減少させる利点を有する。

第4図で、2枚以上の永久レジスト印刷回路板構造7および8のパッケージ6は、これらを圧力下で、場合によつて封入層9とともにさらに硬化させることにより製造する。封入層9は、パッケージ6の他の成分と硬化特性が容易に合致するように、部分的に硬化したエポキシ樹脂を含有する材料であることが好ましいが、適当な他の材料を使用することもできる。パッケージ6は、約200ないし約500psi、好ましくは約300psiの圧力でさらに硬化させる。2層以上の7および8のような構造を有するパッケージも製造可能であることが理解される。

下記の例により、本発明の各種の態様について説明するが、これらに限定することを意図するものではない。

例1

Celanese ResinsからSU-8の商品名で発売されている8官能性エポキシ化ノボラック88gを、メチルエチルケトン100gと混合し、10ミクロンのろ紙を用いてろ過した後、Ciba GelgyからCY179の商品名で市販されている脂環式エポキシ化物12gを攪拌しながら添加した。黄色の照明中で、General ElectricからUVE1014の商品名で市販されているトリアールスルホニウム塩（50%溶液）を添加した。

得られた組成物を、ドクタ・ブレードを用いて部分的に硬化したエポキシ樹脂をコーティングしたガラス・クロスの基板にコーティングし、マイクロメータを用いて各位置の厚みを調べた。平均厚みは約0.0018インチ、分散は±0.0003インチであつた。平行板レオロジーにより測定した、コーティングした組成物の T_g は40~43℃（±3℃）であつた。

コーティングを、Oriol560UV発生装置およびStouffer解像度ガイドを使用して、像なりに露出し、その後、コーティングを1.1トリクロロメタンで現像して、UV放射を受けた部分に相当するレジストの架橋したパターンを表わした。レジスト・パターンを100℃のオープンで10分間焼付けを行つて硬化を進めた。

レジストにより作像した基板をShipley無電解メツキ浴に、レジストによつて保護されていない部分に導電性の層が付着するまで浸漬した。レジストは不変のままであることがわかつた。この構造をさらに175℃のオープンで1時間硬化させた後、レジストをPerkin Elmer熱機械的アナライザ（TMA）で試験し、0℃から100℃までのサイクルによるZ軸方向の変化を測定した結果、変化は100マイクロインチ/インチ/℃未満であり、一定期間、複数回のサイクリングを行つても、剥離は生じなかつた。

例2

樹脂固形分の80重量%を占める量のSU-8と、樹脂固形分の20重量%を占める量のCY179を使用して例1の方法を繰返し、ドクタ・ブレードで基板にコーティングするに

は適するが、キャリア層コーティング技術に用いるには T_g が低過ぎる（約20℃）組成物を形成させた。コーティング後は、この材料は実質的に例1のものと同様の性能を示した。

例3

樹脂固形分の88重量%を占める量のSU-8と、樹脂固形分の12重量%を占める量のCY179を使用して、例1の方法を繰返し、ドクタ・ブレードで基板にコーティングするには適するが、キャリア層コーティング技術に用いるにはぜい性の高過ぎる（ $T_g=45℃$ ）組成物を形成させた。しかし、この組成物をドクタ・ブレードによりコーティングした後は、例1と実質的に同じ性能を示した。

例4

樹脂固形分の65重量%を占める量のSU-8と、樹脂固形分の35重量%を占める量のCY179を使用し、例1の方法で、 T_g 20℃のキャリア層コーティングには不適の組成物を形成した。しかし、ドクタ・ブレードにより基板にコーティングした後は、この材料は例1のものと実質的に同じ性能を示した。

例5

樹脂固形分の85重量%を占める量のSU-8と、樹脂固形分の15重量%を占める量のCY179を使用して、例1の方法により組成物を形成させた。得られた材料は硬度は高いが、変形のため、キャリア層による転写法には適さないことがわかつた。ドクタ・ブレードで基板にコーティングした後は、この組成物は実質的に例1の組成物と同じ性能を示した。

例6

樹脂固形分の80重量%を占める量のSU-8と、樹脂固形分の5重量%を占める量のXD7342と、樹脂固形分の15重量%を占める量のCY179を用いて、例1の方法で組成物を形成させた。この組成物の T_g は35℃で、ドクタ・ブレードを用いてMylarフィルムにコーティングし、乾燥して溶剤を除去した後、加熱したニップ・ローラを用いて基板上にコーティングすることができた。この組成物は実質的に例1の組成物と同様の性能を示した。

例7

下記の量の任意成分を添加した以外は例1の方法により、組成物を形成させ、下記の結果を得た。

40 (a) フツ素化炭化水素。

樹脂固形分100部に対し0.5部。

より平滑なコーティングが得られた。

(b) フツ素化炭化水素。

樹脂固形分100部に対し1部（比較例）。

平滑なコーティング、ただし樹脂表面が油性であつた。

(c) ペリレン

樹脂固形分100部に対し0.5部。

像に従う露出に対して必要なUV放射が75%減少した。

(d) アントラセン。

50 樹脂固形分100部に対し1部。

13

像なりの露出に対して必要なUV放射が34%減少した。

例8

この比較例では、樹脂と溶剤の溶解を済過しなかった以外は、例1と同じ方法で行った。現像すると、部分的に架橋した材料の未現像の沈殿が放射を受けていない部分に残っているのが見られた。

例9

例1と同じ方法を実施した。ただし、完全に硬化させる前に、前記の2つの構造を積層し、露出した回路のパターンを有する側を、部分的に硬化したエポキシ樹脂を含む

基板材料で被覆して、パッケージを形成させた。次にパッケージを約300psiに加圧し、175℃で1時間さらに硬化させた。

この方法を、圧力を150、200、500および700psiで繰返した。200psiおよび500psiでさらに硬化させた試料では、剥離は見られず、良好なTMAの結果(300マイクロインチ/インチ/℃)が得られた。700psiでは像の変形が生じ、150psiでは層間の接着が不十分であつた。

以上、本発明について、添付の図を参照して、本発明の

14

使用、本発明を実施する最良の方法、ならびに本発明の他の発明および古い方法との区別について開示を行った。本発明は、特許請求範囲内で、多くの変形が行えることは明白である。

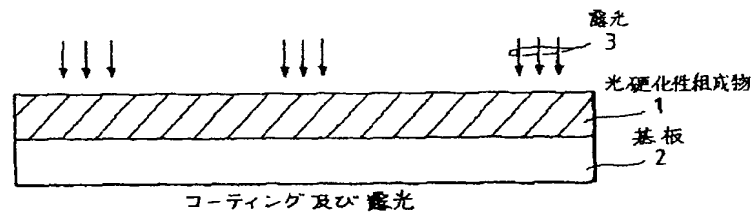
E. 発明の効果

以上のように、この発明によれば、温度サイクルに反応してエポキシ樹脂を含有する基板からレジスト材料が容易に剥離することがなく、また、塩素化溶剤で現像可能であり、金属パターンのための永久的に残される層として、十分に厚いレジスト材料をもつ印刷回路板が提供される。

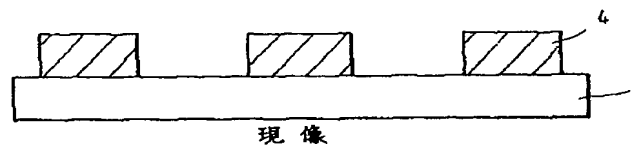
【図面の簡単な説明】

第1図は、基板上にコーティングし、像なりの放射に露出した本発明の組成物を示し、第2図は、永久レジスト材料の像なりのパターンを支える基板を示し、第3図は、第2図の構造で、基板上に導電性材料を付着させたものを示し、第4図は、2つの第3図の構造を層状にしたパッケージを示す。

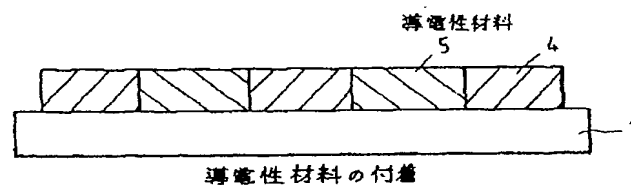
【第1図】



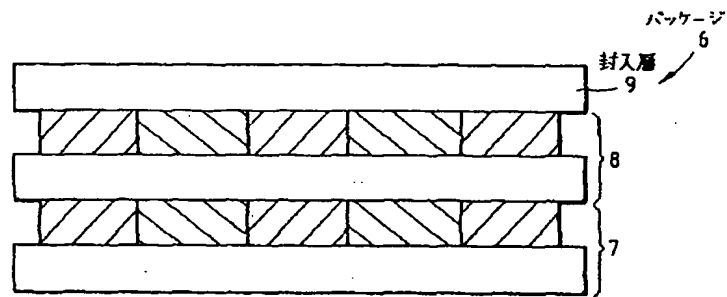
【第2図】



【第3図】



【第4図】



フロントページの続き

(72) 発明者 ロバート・ジェームズ・コックス
アメリカ合衆国カリフォルニア州ワトソン
ビル、シエル・ロード・ナンバー264、101
番地

(72) 発明者 サージオ・アドルフオ・ルイズ・ギユタレ
ス
アメリカ合衆国カリフォルニア州サンノ
ゼ、チャネル・ドライブ6254番地

(56) 参考文献 特開 昭51-100716 (J P, A)
特開 昭55-155018 (J P, A)
特開 昭50-140857 (J P, A)
特開 昭50-161672 (J P, A)
特開 昭52-25263 (J P, A)

THIS PAGE BLANK (USPTO)